

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-70276

(24) (44)公告日 平成 6 年(1994) 9 月 7 日

| (51)IntCl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|-------------------------|-------|---------|-----|--------|
| C 2 5 B 1/46 | | 8414-4K | | |
| 9/00 | 3 0 8 | 8414-4K | | |
| 11/02 | 3 0 1 | 9046-4K | | |
| 11/04 | | 9046-4K | | |

発明の数 2 (全 8 頁)

| | | | |
|-------------|---------------------|-----------|--|
| (21)出願番号 | 特願昭58-163101 | (71)出願人 | 999999999 オロンジオ・ド・ノラ・イムビアンチ・エ レットロキミシ・ソシエタ・ベル・アジオ ニ イタリア国ミラノ 20134, ビア・ピスト ルフィ 35 |
| (22)出願日 | 昭和58年(1983) 9 月 5 日 | (72)発明者 | オロンジオ・ド・ノラ イタリア国ミラノ 20124, ビアツツア・ デラ・レパブリカ 19 |
| (65)公開番号 | 特開昭59-208087 | (74)代理人 | 弁理士 湯浅 恭三 (外 3 名) |
| (43)公開日 | 昭和59年(1984)11月26日 | | |
| (31)優先権主張番号 | 4 9 0 5 1 5 | | |
| (32)優先日 | 1983年 5 月 2 日 | | |
| (33)優先権主張国 | 米国 (U S) | | |
| 審判番号 | 平5-19985 | 審判の合議体 | |
| | | 審判長 松浦 弘三 | |
| | | 審判官 中嶋 清 | |
| | | 審判官 寺本 光生 | |

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 塩素発生方法及びその電解槽

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】電解槽を陽極室と陰極室とに分割するイオン透過性膜、陰極室中に存在する陰極を備えた電解槽中でアルカリ金属塩化物水溶液を電解することからなる塩素発生方法であって、

前記陰極が、剛性の電流分配手段12と接触している陰極電解の主要部分が行われる触媒的陰極表面を有するスクリーン13、及び前記膜7とスクリーン13との間に存在する電気伝導性の弾力的に圧縮可能なワイヤーマット14から構成され、且つ

前記マットが、スクリーン13を膜から隔てて維持しながら電流分配手段に対してスクリーン13を押し付けている、塩素発生方法。

【請求項 2】前記膜が陽極面に対して前記弾力的に圧縮可能なワイヤーマットによって押し付けられている特許

2

請求の範囲第 1 項の記載の方法。

【請求項 3】電解槽を陽極室と陰極室とに分割するイオン交換膜、陽極室中の有孔性陽極、陰極室中の有孔性陰極から構成される隔膜電解槽であって、

前記陰極が、陰極電解の主要部分が行われる触媒的陰極表面を有するスクリーン13から構成され、このスクリーンが電気伝導性の弾力的に圧縮可能なワイヤーマット14によって前記膜7の表面から隔てられており、且つこのスクリーンが前記弾力的に圧縮されるワイヤーマット14により、陰極室中に取り付けられた電流分配手段12に対して押し付けられることを特徴とする電解槽。

【請求項 4】前記膜が有孔性陽極の表面に対して直接的に接触している特許請求の範囲第 3 項に記載の電解槽。

【発明の詳細な説明】

特別に設計された電解槽の中でハロゲン化物水溶液を電

10

解することによつてハロゲンが生成される。このセルは透過膜または隔膜、特にイオン交換（一般的にはカチオン交換）ポリマーによつて隔てられた陽極室と陰極室から成る。少くとも一つの電極は少くとも二つの部分から成る。その一つの部分は一つの触媒面、すなわち、低過電圧（陰極の場合には低水素過電圧であり、陽極の場合には低ハロゲン過電圧である）をもつ表面をもつガスおよび電解質透過性の層、シートまたはマツトから成る。この層は電気伝導性の弾力的に圧縮可能の層またはシートから成る第二部によつて膜と隔てられ、この層またはシートはその片側で膜と接し、その別の側は主陰極と接している。

この第二の、あるいはスペーサーの部分は第一の電極面より高い過電圧をもつ電極面をもつことが有利である。好ましくは陰極は上記構成をもつ。

このようなセルの中でかつ上述のタイプの陰極で以てアルカリ金属塩化物または他のハロゲン化物を電解するとき、高電流密度においてすら低電圧が得られ、陰極効率が高い。

従来技術

アルカリ金属ハロゲン化物または類似物の水溶液を陽極と陰極を分離するイオン交換（通常はカチオン交換）膜をもつ膜セルの中で電解することは知られている。膜自体は一般的にはガスまたは液の流れに対して不透過性であるか実質的に不透過性であるので、その電解は陽極において塩素を発生し陽極においてアルカリを発生し、このアルカリは高純度で極めて低い塩素濃度しか含まない。

この種の電解に対して提唱されてきた一つのタイプのセルは固体ポリマー電解質セルである。

固体ポリマー電解質セルはセルの電極を隔てるイオン交換膜を特徴とし、かつ、一つの電極あるいは好ましくは両電極が膜と接していることを特徴とする。固体ポリマー電解質セルは（陰極およびしばしば陽極と陰極の両者が膜から隔てられている慣用的膜セルに関して）、各種の電解過程において有用であるいくつかの利点を提供する。さらに正確に言えば、

1) 電極間の総括的電位が電極間距離が實際上膜の厚さまで減少するので、より低い。

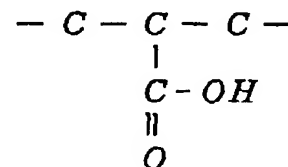
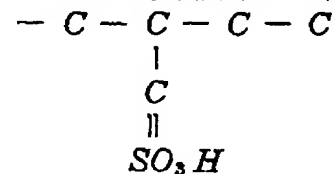
2) いわゆる「泡効果」が除かれるかあるいは少くとも減少する。すなわち、電極において発生するガスが電極間の帯域において蓄積する電解過程で通常出合う困難が、発生ガスが電極の後ろでセルの室の内側へ放出されるので、回避される。

3) セルはきわめて圧縮された形のものであり、従つて電流分布構造におけるオーミックドロツプを減らすことができる。

イオン透過性隔膜は薄い可撓性のシートまたは膜の形にあるカチオン交換ポリマーである。一般的には、それらは無孔であり陽極液の流れが陰極室の中へ入ることを許

さないが、しかしこのような膜はいくらかの小孔を付与してそれを貫通する少量の流れを許してもよいことも提案されてきており、ただし研究の大多数は無孔膜で以てなされてきたように見える。

この目的に対して使用してよい代表的ポリマーはトリフルオロエチレンまたはテトラフルオロエチレンのポリマーまたはそれらのコポリマーを含み、これらはこの目的のために用いられるイオン交換基を含んでいる。このイオン交換基は通常はスルホン酸、スルホンアミド、カルボン酸、燐酸、などを含むカチオン基であり、これは炭素を通じてフルオロカーボンポリマーへ結合されていてカチオンを交換する。しかし、それらはまたアニオン交換基を含んでいてもよい。代表的なこの種の膜は一般式



をもつ。このような膜は代表的には「ナフイオン」の商標名でデュボン社が製造し「フレミオン」の商標名で日本の旭硝子社が製造するフルオロカーボンイオン交換ポリマーを含む。この種の膜を記載している特許は英国特許第1,184,321号、米国特許第3,282,875号および米国特許第4,075,405号を含む。

これらの隔膜はイオン透過性であるが電解液を通さないもので、ハロゲン化物イオンはアルカリ塩化物セルにおいてほとんどまたは全く隔膜またはこの種の物質中を移行せず、従つてこのようにして製造されたアルカリはほとんどまたは全く塩化物イオンを含まない。その上、より濃厚なアルカリ金属水酸化物を生成しその際生成陰極液が重量で15から45%またはそれ以上のNaOHを含むことが可能である。この種の方法を記載する特許は米国特許第4,111,779号および第4,100,050号およびその他多数を含む。イオン透過性隔膜としてのイオン交換膜の応用は水電解におけるような他の用途に提唱されてきた。

意図するタイプのセルにおいては、陰極はイオン交換膜と密接に近接しあるいは直接接触している。膜は十分に透過性であつて、発生ガスをその発生点から迅速に逃がし、かつこれらの点への液状電解室の近接を容易にし同時に生成アルカリあるいは他の電解生成物をこれらの点から迅速に除去させるものでなければならない。従つて電極は通常は全く多孔質のものである。

この膜と直接接触しあるいは結合している透過性陰極について遭遇する一つの困難は、陰極効率が比較的低く例

えば85%またはそれ以下であること、および、酸素がかなりの濃度例えば容積で0.5から1%以上で生成塩素中に含まれることである。

明らかに、陰極で生成するアルカリ金属水酸化物のある部分は膜を通つて移行する傾向がある。これは、界面において生成する苛性ソーダがセルの陰極室内の陰極液によつて十分にかつ均一に稀釈されないという事実に基づくかもしれない。

高いアルカリ度は膜の脱水を誘起しその結果電気伝導性を低下させ、その上、大きい濃度勾配は陽極へ向けての水酸イオンの逆拡散を増しその結果ファラデー効率の損失を生じる。

膜上または膜内での各種勾配の発生は局部的領域における膜の収縮および膨潤およびこれらの事実の間の断続的な変化をひきおこし、このことは陰極層または陽極物質のはがれおよび/または損失の結果となり得る。実際の機構がどうであつても、上記言及の悪結果を生じる。

本発明実施の最良様式と各種様式

本発明によれば、ハロゲンは、一つのイオン透過性隔離体、好ましくは一つのイオン交換ポリマーによつて隔てられた一対の相対する電極をもつ電解セルの中でハロゲン化合物水溶液を電解することによつて効果的に発生し、この場合、少くとも一つの電極、好ましくは陰極が2層をもつ。この第一層は化学的および電気化学的侵蝕に対して抵抗性でありかつ低過電圧をもつていて、電極として機能しかつ電解による電解生成物を展開させることが容易に可能である。第二の層はより高い過電圧（陰極面の場合の水素過電圧または陽極面の場合の塩素過電圧）をもち、かつ低過電圧表面と膜との間にあり、一般的には膜と直接接触している。もちろん、両表面は電気伝導性であり、電極として分極されることが可能である。さらに両面は直接的電気接触の状態にあり従つてそれらの間にはほとんどまたは実質的に電位差は存在しない。

第一のすなわち最も後ろ側の陰極の部分は膜とかみ合っている前の部分の過電圧より低い過電圧をもつていて、陰極電解の主要部分あるいはさらには実質上すべてはスペーサーあるいは障壁によつて膜から隔てられた、膜面上またはその近接位置とは区別される位置においておこる。

この主要電解反応がおこる陰極は多孔質でありそれを貫通して陰極液の横方向の流れを容易にする。従つて、陰極は毎センチメートルに3から10個の網目開口をもつ微小メツシユの可撓性電気伝導性金属スクリーン、あるいは波型のワイヤースクリーン、あるいはこれらの部材の組合せ、の形であつてよい。これらの開口は比較大きく従つて伝導性の第二層またはスペーサーと主体の触媒的陰極部分との間の接触点に隣接して水路を提供し、それによつて陰極液が触媒的陰極表面に沿ひかつこれらの点に隣接して縁に沿つて流れ、それによつて発生アルカリを陰極の前の部分、そしてまた膜から遠く離れた領域か

ら、掃去する。

例えば、より活性な陰極層は白金族金属またはそれらの酸化物から成る表面をもち、これはきわめて低い水素過電圧をもつている。その場合には、層の中間的スペーサーは過電圧がより高い金属または酸化物の電気伝導性表面を持ち得る。多孔質の銀またはステンレス鋼またはニッケルのスクリーンをこの目的に使用してよい。理解できる通り、アルカリ性陰極領域における腐食に耐える他の伝導性物質も使用してよい。

いかなる場合においてもこの中間的部分は多孔質で電解液に対して透過性である。全く電気伝導性であるので、それはより遠く離れた活性陰極領域へ総体的電圧を上昇させることなしに電流を伝えるのに共同的に働く。

本発明の好ましい具体化によれば、この多層陰極の中間層またはスペーサー層は電気伝導性の弾力的に圧縮可能のワイヤーマットから成り、これは主体陰極層または触媒的陰極層の表面より高い水素過電圧の表面をもつている。

陰極の中間層またはスペーサー層を形成する弾力的に圧縮可能のワイヤーマットは、膜と陰極の活性層または触媒層との間で、セル組立時に、有利に圧縮される。それゆえ、この中間的弾力層は膜および活性層に耐して操業中に弾性反応力を及ぼし膜表面と活性陰極面とを効果的に離して維持する。このようにして、中間層またはスペーサー層を形成する弾力的に圧縮可能のワイヤーマットは、電極の主活性層と膜表面との間のある隔離を保つように働くほかに、また、陽極液および陰極液の両者の乱流によつて誘起されるガス気泡の作用下のぶれ、あるいは変動する水圧差の作用下で陽極または陰極の方への彎曲から、可撓性膜を抑制している。このことは大いに重要なことであり、なぜならば、膜をその位置にしっかりと保持し得る弾力的手段またはその他の手段を用いずにセル中で組立てられた膜はそれが多孔性の金属電極に対して絶えずこすることによるすり傷をしばしば受けるからである。

この圧縮されたマトの剛性的機械的抑止は、可撓性膜が触れている実質上剛性の孔開き陽極により片面上で提供され、かつ他の面上で実質上剛性の孔開きの圧力板陰極によつて提供され、あるいは、それが陰極の孔開き触媒層が触れている電流分配器であつてもよい。

後者の場合には、弾力的に圧縮されるマトは二つの機能をもつ。一つはある一定の隔離、好ましくは1から4mmの隔離をセル運転中に膜表面と活性陰極層との間に提供しかつ確保することであり、もう一つは陰極の満足すべき運転のために剛性の電流分配手段に対して活性陰極層を押しつけることである。

活性陰極層は貴金属（Pt, Rh, Ru, Ir, Pd）またはそれらの合金またはそれらの他の金属の伝導性酸化物のような低水素過電圧をもつ触媒物質で以て被覆された鉄、ステンレス鋼、ニッケル、銅、またはそれらの合金のよう

な陰極液に抵抗性の金属でつくられるのが最も有利であること、並びに、主体陰極層へ低水素過電圧特性を付与するこれらのコーティングが永久的なものでほとんどなくある期間の運転後には更新する必要があること、を考慮すると、熔接部を外しあるいは切断しそして新たに被覆した陰極をその場所に熔接または連結し戻す必要もなしに、消耗した活性陰極層を置き換える、本発明のこの好ましい具体化によつて提供される可能性から、大きな利点が得られることは明らかである。

実際に、本発明のセルにおいては、活性陰極層は一つの薄い孔開きの被覆された金属スクリーンであり、これは弾力的に圧縮されるスペーサー層またはマットと活性陰極層へ電流分配手段として働く実質的に剛性の圧力板または一連の間隔を置いたリブまたはスタブとの間で単純にサンドイッチされている。

比較的高い水素過電圧のスペーサー層を形成する弾力的に圧縮可能なマットはしなやかでスプリング様の特性であり、そして圧縮手段からの圧力付与によつてその非圧縮時の厚さの60%またはそれ以上まで小さくなるまで膜に対して圧縮できるものであるが、それはまたその締め付け圧力を解放するときにはその初厚へ実質的に反撥し得る。このように、その弾性反応記憶によつて、実質的に均一な圧力を膜に対して付与かつ維持する。なぜならば接している表面内の不規則性に対して圧力を分散かつ補償し得るからである。それは十分に可撓性であつてあらゆる方向において曲がり膜の輪廓をとる。この圧縮可能なマットはまた膜面へのおよび膜面からの電解液の循環を容易にするべきである。

このように、圧縮可能層はその構造が開放的であり大きい自由容積を含んでいる。この弾力的に圧縮できるマットはその表面で本質的に電気伝導性であり、一般的には、接する電解液の電気化学的侵蝕に対して耐える金属でつくられ、そして従つて主体活性電極層全体に分極と電流を分散するのに役立つ。

本発明の弾力性スペーサー層の好ましい具体化は、解放網目構造をもつ実質上開放メツシユ状の平板状の電気伝導性金属ワイヤー物品またはスクリーンから成り、かつ電解液および電解生成物に対して抵抗性のあるワイヤーまたは織物から成ること、並びにそのワイヤーのある部分あるいは全部が、その物品の平面に平行な少くとも一つの線又は方向に沿つて、直径または振幅がワイヤーの厚さを実質的にこえかつ好ましくは物品の厚さに相当する一連のコイル、波、ちぢれ、その他の波型輪廓を形成していること、を特徴としている。もちろん、このようなちぢれあるいはしわはこのスクリーンの厚さを横断する方向で配置されている。

ちぢれ、コイル、波、などの形にあるこれらのしわはこのしわのある織物の厚さに対して垂直な軸に関して傾斜または曲線を描いている側面部をもち、従つて、この層が圧縮されるときにはある偏位と圧力が電極領域または

電極面全体に圧力分布をより均一にするように横方向に伝達される。この織物を圧縮する面の平面度または平行度の不規則さのために隣接領域上に作用するよりも大きい圧縮力を受けるかもしれないある部分のコイルまたはワイヤーの輪は、隣りのコイルまたはワイヤーの輪へ過剰の力を伝達することによつてそれを放出するより大きく撓むことができる。それゆえ、織物は実質的な程度まで圧力均等化体として作用しかつ単一接触点上に作用する弾性反応力が限度をこえそれによつて膜が過度に締めつけられあるいは突き通されることを妨げるのに有効である。もちろん、この弾力層のこのような自己調節能はまた電極全表面にわたつて良好かつ均一の接触分布を得るのに役立つ。

一つのきわめて効果的な具体化は一連の螺旋体状の円筒状スパイラルから成ることが望ましく、それらのコイルは相互にメツシユを形成しあるいは相互に輪をつくる関係において隣接スパイラルのコイルと一緒に相互に巻かれている。スパイラルの直径はそのスパイラルのワイヤーの直径の5から10倍またはそれ以上である。この好ましい配列によると、ワイヤー螺旋自体はその螺旋によつてかこわれる容積のきわめて小さい部分を表わし、従つてその螺旋はすべての側から見て開放的でありそれによつて電解液の循環を許す内部水路を提供する。

しかし、この螺旋体状の円筒状スパイラルは前記のように隣接スパイラルと相互にメツシユを形成する関係で巻かれることが必要ではなく、それらがまた一本の隣接する金属ワイヤーのスパイラルから成り立っているてもよい。その場合には、これらのスパイラルは相互のそばに並置され、それぞれのコイルは一つの交互繰返しで単にかかわり合っているのみである。

もう一つの具体化によれば、スペーサー層は金属ワイヤーのちぢれた編んだメツシユまたは布から成り立ち、その場合、各々の単一ワイヤーはその編んだメツシユまたは布のちぢれの最大の高さに相当する振幅の一連の波を形成している。一つの変形として、二つまたは二つ以上の編んだメツシユまたは布が、個別に成形によつてちぢらされたのちに、相互の上に重ね合せられて所望の厚さの一つの層を得てもよい。

金属メツシユまたは織物をちぢらせることはある荷重下で大きい圧縮性と顕著な対圧縮弾力を付与し、この荷重は圧力を適用する表面の毎平方センチメートルあたり少くとも約50-2000gであり得る。

マットははるかに小さい厚さと容積へ圧縮できる。例えば、その初容積および/または初厚の約50から90%あるいはさらに小さい%へ圧縮されてもよく、それゆえ、膜と活性陰極層との間で圧縮される。

マットはそれが間で圧縮される膜および活性陰極層の隣接面に関して可動性または滑動性である。締め付け圧を適用するとき、弾力性マットを構成するワイヤーの輪またはコイルは横方向にずれてすべり接触している表面全

10

20

30

40

50

体にわたって均一に圧力を分配する。

セルの締め付け圧力の大部分はスペーサー層を形成する金属ワイヤーの各々の単独コイルまたはワイヤーによつて弾力的に記憶される。

好ましくは、弾力性マツトはそのはじめの非圧縮厚みの約80から30%へ投影面積の平方センチメートルあたり50と2000gの間から成る圧縮圧力下で圧縮される。その圧縮状態においてすら、この弾力性マツトは高度に多孔性でなければならない、パーセンテージで表現する圧縮されたマツトの空洞容積と見掛け容積との間の比は少くとも75%（稀には50%以下）、好ましくは85%と96%との間から成ることが有利である。

用いるワイヤーの直径は成形または織り方のタイプに応じて広い範囲内で変つてよく、セル組立て圧力において所望の弾力性および変形の特性を得るようともかくも十分に小さいものである。電極表面の50と500g/cm²の間の荷重に相当する組立て圧力が活性陰極層と協同する電流分配構造または集電体との間で良好な電氣的接触を得るのに通常は必要とされる。ただしより高い圧力を使用してもよい。

投影面積について約400g/m²の圧力において非圧縮物品の厚さの60%より大きくない圧縮に相当する約1.5から3mmの本発明の弾力性スペーサー層の変形を提供することによつて、活性陰極層における接触圧力は上記限度内で得ることができあるいはまた平面からの偏位が2mm/mまでで得られる。

金属ワイヤーの直径は0.1mmまたはさらにそれ以下から0.3mmとの間であることが好ましく、一方、非圧縮物品の厚さ、すなわち、締め付け時のコイル直径または振幅はワイヤー直径の5倍またはそれ以上であり、好ましくは4から10mmの範囲にある。このように、圧縮可能部分は大きな自由容積すなわち占有容積部分をかこみ、これは電解液の流れおよびガスの流れに対して自由かつ開放的である。

上述のしわをよせた（これは圧縮しているワイヤー螺旋を含む）織物においては、自由容積のこのパーセンテージはその織物によつて占有される全容積の約75%であり、この自由容積パーセンテージは25%より小であつてはならず、好ましくは50%より小さくあつてはならない。このような織物中のガスおよび電解液の流れにおける圧力降下は無視できる。

ここで意図する本発明は付属図面において描かれているセルのような電解セルへ適用してよい。

第1図は二重層電極を中に設けたセルの線図的な水平断面図であり、

第2図は第1図のセルの線図的垂直断面図である。

図示のように、セルは陽極端板1と陰極端板2とから成り、ともに、一つの垂直面としてとりつけられており、各端板は一つの水路の形で陽極空間3および陰極空間4をそれぞれかこむ側壁をもっている。各端板はまたそれ

それぞれの端板の平面からセルの各々の側へ突き出ている側壁の上に一つの周囲シール面をもち、5は陽極シール面であり6は陰極シール面である。これらの面は図には示されていない適当なガスケットの挿入で以て膜または隔膜7に対して触れており、この膜または隔膜は側壁間のかこわれた空間を横断してのびて陽極と陰極を分離する。

陽極8はエキスパンデッドチタン金属または他の陽極的に抵抗性の基板の比較的剛性の非圧縮性シートから成り、好ましくは白金族金属の金属または酸化物または混合酸化物のような非受働態化性コーティングをその上にもつている。このシートは陽極裏板の側壁内にはまる寸法であつて、陽極端板1のウェブまたはベースへ固定されかつそれから突き出ている間隔を置いた電気伝導性リブ9によつてどちらかといえば剛性的に支持されている。リブ間の空間はその底から提供され頂部から抜き出される陽極液の容易な流れを提供する。端板全体とリブは黒鉛であつてよく、または、チタンクラッド鋼または他の適当物質であつてもよい。陽極シート8に対して触れているリブは電氣的接触を改善するために例えば白金または類似金属で以て被覆されていてもいなくてもよく、陽極シート8は必要ならばリブ9へ熔接してもよい。陽極の剛性孔開きシート8は垂直位置にしつかり保持されている。このシートは膜から外へ向けて上向きに傾斜した開口10をもつエキスパンデッド金属でできていてもよく、上昇するガス気泡を空間9の方へかつ膜から遠くへそらせる。

陰極側においては、リブ11は陰極端板2のベースから外向きに陰極空間4の深さ全体の何分の一かの距離だけ伸びている。これらのリブはセルを横断して隔てられていて底から頂部への垂直の電解液の流れのための平行空間を提供し、かつシート状または層状の陰極とかみ合っている。陰極端板とリブは鋼またはニッケル鉄合金または他の陰極的に抵抗性のある電気伝導性物質でつくられてよい。この伝導性リブ11の上で比較的剛性の圧力板12が熔接され、これは孔開きであつてその片側から他の側への電解液の循環を容易にする。一般的にはこれらの開口またはよろい窓は空間4へ向つて上向きにかつ膜または圧縮可能電極から遠ざかるように傾斜している（第2図を見よ）。圧力板は電気伝導性であつて電極へ陰極的極性を付与しかつそれへ圧力を適用するのに役立ち、そして、それはエキスパンデッド金属でつくつてもよくあるいは鋼、ニッケル、銅またはそれらの合金の重いスクリーンでつくつてもよい。

主体または活性の陰極層は低水素過電圧をもつ陰極的に抵抗性のある触媒物質で以て被覆した、ニッケル、ステンレス鋼、鉄、銅、またはそれらの合金のような陰極的に抵抗性の電気伝導性物質の、微細可撓性スクリーン13でつくるのが有利である。苛性溶液中の水素発生のため多くの触媒物質が当業において知られていて、特に適

当な物質は白金、ルテニウム、パラジウム、ロジウム、イリジウム、およびオスミウムのような貴金属、それらの合金および酸化物、ラネーニッケル、モリブデンおよびタングステン合金である。これらの物質はいずれも陰極スクリーンを被覆するのにうまく使用できる。

膜7と主体活性層13との間に挿入する弾力的に圧縮可能なスペーサー層14は縮ませた波型またはしわをよせた圧縮性のワイヤーメッシュ織物であつて、この織物は米国特許第4,343,690号に記載されるタイプの開放メッシュの編んだワイヤーメッシュが有利であり、その特許においてはワイヤストランドが相互に抱き合つた輪をもつ比較的平らな織物に編まれている。この織物を次に締めつけあるいはしわをよせて一つの波型としそれらの波は例えば0.3から2センチメートル離れて接近し、この圧縮性織物の総体的厚みは2から10ミリメートルであるこの捲縮物はジグザグ模様または杉綾模様であつて、織物のメッシュはより粗く、すなわちスクリーン13の孔径よりは大きい孔径をもっている。

この好ましい具体化においては、弾力的に圧縮可能なスペーサー層14は圧力板12と主体または活性の陰極13との間の良好な電氣的接触を提供するのに役立ち、陰極層13はスペーサー層14によつて電流分配圧力板12に対して均一に電極全表面にわたつて押しつけられる。

弾力的に圧縮可能なスペーサー層14はまた、剛性の孔開き陽極8に対して触れている可撓性膜7を押しつけ維持し、それがセル中で動いたりぶれたりすることを妨げる。

層14は主体または活性の陰極層を膜から容易に予め定められる距離で効果的に隔て、その距離は1mmと4mmの間から成り得る。

スペーサー層14は活性層13より高い水素過電圧をもつので、電極反応は実質的には触媒的スクリーン13の表面においておこり、それはまた細い金属ワイヤーの圧縮層14のきわめて開放的な構造のためである。

電極反応の生成物は陰極室に供給される水又は希薄水酸化ナトリウム溶液により容易に希釈され、膜面から迅速にとり除かれるので、膜表面上における高い濃度の生成物の存在を効果的に防ぐことになる。

本具体化の運転においては、実質的に飽和の塩化ナトリウム水溶液がセルの陽極室の底の中に供給され、リブ9の間の水路または空間3の中を上向きに流れ、濃度の低下した鹹水と発生塩素とがセルの頂部から出る。水または希薄水酸化ナトリウムが陰極室の底の中に供給され、水路4並びに圧縮スペーサー層14の空洞中を上昇し、発生水素とアルカリがセルの頂部からとり出される。

電解は陽極端板と陰極端板の間に直流の電気ポテンシャルを与えることによつておこされる。

第2図に示すように、圧力板12中の開口は圧縮織物層14から上向きに離れるように方向づけた傾斜導出口を提供するように窓が開けられていて、それによつて発生水素

および/または電解液は電解液室4の後ろへ出てゆく。従つて圧力板12の背後における垂直空間と圧縮織物14によつて占有される空間とは上向きの電解液とガスの流れのために提供される。

塩化ナトリウム電解用の本発明改良方法によれば、140から300g/lの塩化ナトリウムを含む鹹水がセルの陽極室内に循環される。塩素は陽極において発生し、一方、水和したイオンはカチオン膜を通つて移行して陰極に達し、そこで15-20重量%以上の実質的濃度の苛性ソーダと水素が生成する。25から40重量%のアルカリ金属水酸化物が、90%以上、しばしば94%以上の陽極効率および陰極効率で以て、生成され得る。(以下の実施例は解説のためのものである。)

実施例

高さ100mm、幅100mmの有効電極面積をもつ実験室的大きさの電解セルをつくつた。

セルのフレームと裏板は陽極部についてはチタンで陰極部についてはステンレス鋼(AISI316)でつくつた。

陽極は、金属について言及したように、それぞれの比が1対1のルテニウムとチタンの酸化物の混合物の、それらの金属の塩溶液の熱分解によつて得られる非受働態化性触媒被覆で以てコーティングした、厚さ1.5mmのエキスパンデツドチタンシートであつた。

陽極背後の陽極室の深さは12mmであつた。

膜は約0.25mmの厚さの積層シートであり、ポリ四弗化エチレンスクリーンの中間層を機械的支持体として一緒に積層したカチオン交換樹脂の2層から成り立っている。この2層は四弗化エチレンとパーフルオロビニルエーテルとのコポリマーでつくられ、一つはスルホン基を含み他方はカルボキシル基を含んでいる。

膜はセル中においてそのカルボキシル層が陰極室に面するように組立てた。

陰極構造は次の構成であつた：

a) AISI 316 (商品名)の垂直リブ上に溶接した、5mmの間隔で直径3.0mmの孔を開けた、厚さ2.0mmのAISI 316の孔開きシートの形をした集電体。この集電体スクリーンの背後の陰極室の深さは18mmであつた。

b) 特別に低い水素過電圧を与えるように、ルテニウム(80から85%)とニッケル(15から20%)の合金を7-8g/m²で以て被覆した25メッシュのニッケルスクリーンの形をした、主体または触媒的の陰極層。

c) 直径0.11mmのニッケルワイヤをゆるく編んだ三つの二重層でつくつたマットの形態の、弾力的に圧縮されたスペーサー層。

触媒的陰極層b)は剛性集電体a)と弾力性スペーサー層c)との間に挿入され、セルと一緒に締めつけるとき、この集電体は弾力性マットを膜面へ圧縮し、この膜が剛性の陽極へ触れることになる。約400g/cm²の圧力に相当する圧縮は活性陰極スクリーンと膜との間に挿入された弾力性マットの厚みを約6mmの初期非圧縮厚みから

約2.7mmへ減少させていた。従つて、陽極面と活性陰極層の面との間の距離は約2.7mmと膜厚との合計であり、すなわち実際的には2.7mmと2.8mmとの間から成り立っていた。

セルは次の条件において運転した。

| | |
|-----------|----------------------|
| 電流密度: | 3000A/m ² |
| 陽極液濃度: | NaCl 175g/l |
| 陰極液濃度: | 30重量%のNaOH |
| 温度: | 90°C ± 1°C |
| セル電圧: | 3.12V ± 0.02 |
| 陰極電流効率: | 94.5% |
| 塩素ガス中の酸素: | 0.1容積% |

参照実施例

実施例1に記載のものと同じセルを解体して被覆されたニッケルb)の主体(または触媒的)陰極スクリーンを膜の面に対して置き、編んだニッケルワイヤーc)の弾力性マツトを剛性集電体a)と活性陰極スクリーンとの間に置いた。

セルを再び組立てるとき、この弾力マツトを約2.7mmの厚さまで圧縮し、それによつて活性陰極スクリーンを膜面に対して押しつけた。従つて、陽極面と陰極面との間の距離は膜の厚さに相当する。すなわち約0.25mmであつた。

セルを前記実施例で示したのと全く同じ条件下で運転して次の結果を得た。

| | |
|-----------|--------------|
| セル電圧: | 3.19V ± 0.02 |
| 陰極電流効率: | 93% |
| 塩素ガス中の酸素: | 0.5容積% |

本発明の方法はいかなるタイプのイオン透過膜で以て実施してもよい。

膜は一層タイプのものでもよく、あるいは異なるイオン交換樹脂でつくつた異なる層から成る積層膜であつてもよく、また膜が補強用のファイバーまたは織物を含んで*

*いてもよい。

膜の表面はその化学的組成または物理的形態のいずれかにおいて変性されていてもよく、例えば膜が粗面をもつていてもよい。

また、膜は樹脂の、あるいは微孔層を形成する粒状物質の、多孔層を膜面全体にもつていてもよく、この層は特性上伝導性か非伝導性のいずれかである。

当業者には明らかなように、付属図面における好ましい具体化において実質上剛性の孔開き板12から成る形態で描かれている電流分配手段は、異なる性質のものであつてもよく、例えば、活性陰極スクリーン13が陰極端板からのびている垂直リブ11に対して直接に弾力性ワイヤーによつて押しつけられてもよい。

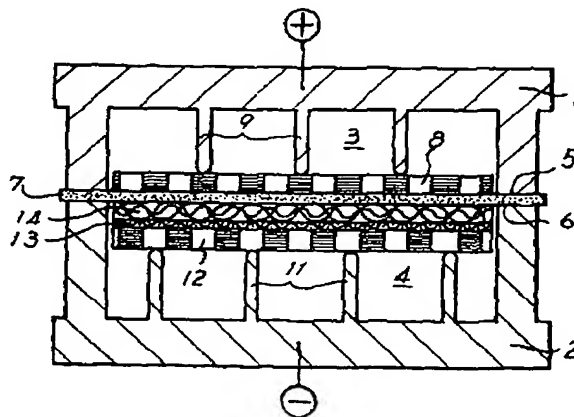
好ましくは後者の場合には、活性陰極13はより重質ゲージのスクリーンでつくることができ、垂直リブの分布をより密にしてもよく、すなわち、活性スクリーンと電流分配手段との間に多数の電氣的接触を提供するために、セル室の単位幅あたり多数のリブで以て密にしてよい。

【図面の簡単な説明】

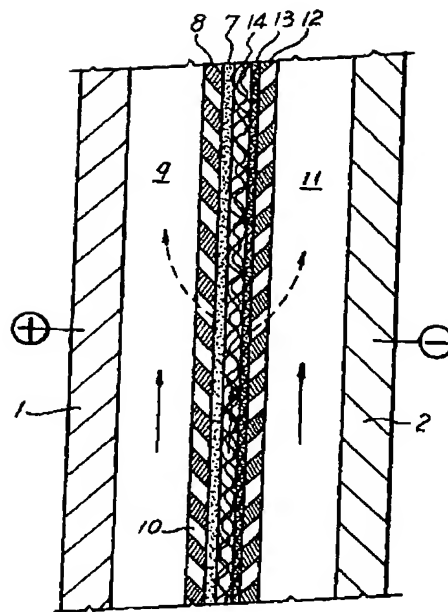
第1図は中に二重層電極を設けたセルの線図的水平断面図であり、第2図は第1図のセル線図の垂直断面図である。

- 1:陽極端板
- 2:陰極端板
- 3:陽極室
- 4:陰極室
- 7:膜
- 8:剛性孔開きシート
- 9、11:リブ
- 10:開口
- 12:剛性圧力板
- 13:可撓性スクリーン
- 14:弾力的圧縮可能スペーサー層

【第1図】



【第2図】



フロントページの続き

(72)発明者 アントニオ・ニドラ
イタリア国ミラノ 20129, ピア・ファル
ネティ 5

(72)発明者 ジャン・ニコラ・マルテツリ
イタリア国ミラノ 20132, ピア・バドヴ
ア 194

(56)参考文献 特開 昭56-169782 (J P, A)
特開 昭56-112487 (J P, A)
特開 昭56-55578 (J P, A)
特開 昭56-93883 (P, A)